

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-135170

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl. H01L 21/304

B08B 7/00

(21)Application number : 09-208037 (71)Applicant : TEXAS INSTR INC <TI>

(22)Date of filing : 01.08.1997 (72)Inventor : DOUGLAS MONTE A

TEMPLETON ALLEN C

(30)Priority

Priority number : 96 22913

Priority date : 01.08.1996

Priority country : US

(54) INORGANIC CONTAMINATION ELIMINATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for eliminating inorganic contamination material from a layer covering a substrate.

SOLUTION: This method contains the following: a process for eliminating a layer 102 covering a substrate 100 by using at least one kind of remover, and exposing inorganic contamination material 104, a process for making the inorganic contamination material 104 react with at least one converting agent and transforming the material 104 to inorganic contamination material 106 which can be dissolved in the solvent to be used in the later process, more easily than

the material 104 which is not transformed, and a process for exposing the transformed inorganic contamination material 106 to at least one kind of solvent contained in first supercritical fluid, and eliminating the material 106.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the approach of removing an inorganic pollutant for a substrate from a wrap layer. The wrap aforementioned layer by at least one remover for said substrate With, the process to remove, The process which changes said inorganic pollutant by making said inorganic pollutant react with at least one conversion agent, It sets here including the process which removes it by exposing said changed inorganic pollutant to at least one solvent contained in the 1st supercritical fluid. The approach that said changed inorganic pollutant is characterized by what the solubility higher than said inorganic pollutant in said solvent is shown for.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of removing the inorganic contamination in a supercritical fluid medium in a detail, further about semiconductor device manufacture and processing.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, in manufacture of an integrated circuit or a liquid crystal display, since contamination of the semi-conductor layer formed in a substrate and the back causes many problems, it should be reduced as much as possible. As an example of such contamination, there are a residual particle, the organic substance, and a metal. Furthermore, a pollutant adheres on the front face of a semi-conductor layer, or adheres between a semi-conductor layer and another layer (for example, oxide layer). Generally, wet processing is used in manufacture of a semiconductor device. Wet washing processing can be performed in order called particle removal and a metal removal process, the rinse process performed in those middle, and a final desiccation process. a desiccation process is made to condense to a wafer front face, and makes water eliminate by carrying out spin rotation of the wafer,

shaking the fluid on a wafer off or carrying out the rinse of the wafer by the heat isopropyl alcohol steamy popeye -- it usually comes out to be carried out by one of those approaches.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This type of wet washing process has the serious problem especially. This type of especially most metal removal processes (usually strong, acid mixture is included) will add a particle to a wafer front face, and a particle removal process (usually alkali / oxidizer mixture is included) will add a metal to a wafer front face. furthermore, costs [for most wet washing processes to obtain the wet chemicals of the following problem:electronics class]; -- the costs; trench of abandonment of the causticity chemical used in the wet washing process etc. -- high -- surface-tension [of the fluid which restrict or block that a wet chemical cleaning effect reach into aspect ratio structure]; -- and lack of harmony with a dry process (in semi-conductor processing, used more frequently) be held altogether. For this reason, if a particle removal process is given following a metal removal process, a metal will remain, and if it is made a reverse order, although the particle will decrease, metal contamination will occur according to a final rinse process.

[0004] Supercritical fluid (namely, carbon dioxide of supercritical) is capturing the spotlight in recent years. This is so especially in the field containing dry cleaning

of coffee decaffeinate and linen / delicate clothes. Furthermore, supercritical CO₂ It can use and organic substance contamination can be removed from a semi-conductor wafer. International Journal of Environmentally Conscious Design and Please refer to the 2nd volume of Manufacturing (it is a magazine in the design [which considered the environment], and country-of-manufacture case), and 83 pages (1993) (it says, "a supercritical carbon dioxide has middle thru/or the volatility of a low, and fits removal of an organic compound most"). However, supercritical CO₂ Generally it is said about washing an inorganic pollutant (namely, metal) from the semi-conductor wafer that it is invalid.

[0005] another field -- being related -- a group -- a researcher -- vegetation -- supercritical CO₂ It exposed and the approach of removing a metal from vegetation was discovered by neutralizing a metal by the chelating agent. Refer to poisonous metal (Toxic Metals Extracted with Supercritical Carbon Dioxide)" extracted with the paper" supercritical carbon dioxide of 27 C&EN (April 15, 1996 issue) printing by Elizabeth K. Wilson (Elizabeth K. Wilson), and U.S. Pat. No. 5,356,538. however, this research -- " -- supercritical CO₂ of a non-polarity It is powerless although the solvation of the just charged heavy metal ion is carried out in itself. However, the researcher could dissolve the metal, when the metal was beforehand carbonated by the chelating agent, and he has described it as "which found out that the solubility increases dramatically by carrying out the

fluoride of the chelating agent further. The page 27 of the same magazine. However, there are some problems in this approach. First, it is difficult to remove the metal which has not been charged. The chelating agent which has not carried out fluoride to the 2nd is expensive. Extensive composition of chelating agent fluoride is attached to the 3rd at an expensive price. Even if it has not carried out fluoride to the 4th, either, a chelating agent is very poisonous, and in order to purify and discard, it requires the costs of a large sum. There is a limitation in the metal which dissolves easily by the chelating agent which carried out fluoride to the 5th. When the approach of this announcement is used for the 6th, diffusion into the semi-conductor substrate of the lower layer of the metal which has not been chelated will become miserable.

[0006] Therefore, one purpose of this invention is offering the approach of removing metal contamination from between a semi-conductor wafer and natural oxide layers. One another purpose of this invention is offering the approach of removing an inorganic pollutant from between a semi-conductor wafer and natural oxide layers.

[0007]

[Means for Solving the Problem] When it summarizes, one example of this invention is the light approach of these ionicity and neutrality of reaching and making it heavy inorganic chemical species (metal) become meltable, when the

trouble which accompanies the light thing of ionicity and neutrality for which it reaches and heavy inorganic chemical species (metal) are reformed chemically is conquered and it is exposed to the nonpoisonous solvent of the high grade which is not expensive as for the former. The process whose approach of this invention is a degree: It is the natural oxidation object (and) with which the inorganic pollutant is contained in it. [/] Or the natural oxidation object which encloses the natural oxidation object which exists between an inorganic pollutant and a substrate and/, or an inorganic pollutant is removed. An exposing-inorganic pollutant (this is incorporated inside natural oxidation object, or exists in the natural oxidation object bottom); inorganic pollutant is reformed chemically.; the inorganic pollutant by which reforming was carried out chemically It dissolves like exposing-to conventional solvent contained in supercritical fluid (preferably supercritical CO₂);, and before, and includes removing the inorganic pollutant by which reforming was carried out chemically into supercritical fluid (SCF). chemical reforming of an inorganic pollutant -- exposure before to SCF -- or it is carried out between them. if a removing [the pollutant in :natural oxidation object is exposed, and reforming of the important point of this invention is carried out after that, and]; inorganic pollutant has no performing chemical reforming beforehand -- supercritical CO₂ thing; which is not meltable in a fluid, and the inorganic pollutant by which reforming was

carried out chemically are removed with a chemical reforming process, simultaneously a chemical solvent -- it comes out.

[0008] One example of this invention is the approach of removing an inorganic pollutant for a substrate from a wrap layer. The approach removes a wrap layer for :substrate by at least one remover.; An inorganic pollutant is made to react with at least one conversion agent. An inorganic pollutant is changed.; Include the process of removing-by exposing changed inorganic pollutant to at least one solvent contained in 1st supercritical fluid **, and it sets here. It is characterized by said changed inorganic pollutant being more easily more nearly meltable than said inorganic pollutant in a solvent. Preferably, said conversion agent is chosen from from among groups including :acid, alkali, a chelating agent, a ligand agent, *****, and the combination of those arbitration. Furthermore, a conversion agent contains HF in a detail, and it is supercritical CO 2. It is contained in inside. A solvent is preferably chosen from from among the groups containing :polarity gas, nonpolar gas, polar supercritical fluid, nonpolar supercritical fluid, polar chemical species, nonpolar chemical species, a surface active agent, a detergent, amphoteric, or a chelating agent, and said solvent is supercritical CO 2. It is contained in inside. An enveloping layer can contain a natural oxidation object. The process to which the process and the inorganic pollutant from which a wrap layer is removed for a substrate by the remover are made to react with a

conversion agent can be performed to coincidence. Or all of the process which removes a wrap layer for a substrate by the remover, the process to which an inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and the process which removes the changed inorganic pollutant may be performed to coincidence. Or after performing the process which removes a wrap layer for a substrate by the remover, the process to which an inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and the process which removes the changed inorganic pollutant can also be performed to coincidence. Preferably, it is contained in the 2nd supercritical fluid for a remover including HF. This 2nd supercritical fluid is supercritical CO₂. Containing is desirable.

[0009] One another example of this invention is the approach of removing an inorganic pollutant for a substrate from a wrap layer. The approach removes :substrate by at least one remover contained in the 1st supercritical fluid in a wrap layer.; by making an inorganic pollutant react with at least one conversion agent contained in the 2nd supercritical fluid An inorganic pollutant is changed.; Include the process of removing-inorganic pollutant changed by exposing changed inorganic pollutant to at least one solvent contained in 3rd supercritical fluid **, and it sets here. Said changed inorganic pollutant is characterized by being meltable to a solvent more easily than said inorganic pollutant. The process which removes a wrap layer for a substrate by the

remover, and the process to which an inorganic pollutant is made to react with a conversion agent may be performed to coincidence. However, all of the process which removes a wrap layer for a substrate by the remover, the process to which an inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and the process which removes the changed inorganic pollutant may be performed to coincidence. Or after performing the process which removes a wrap layer for a substrate by the remover, the process to which an inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and the process which removes the changed inorganic pollutant can also be performed to coincidence.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 shows the processing system which can be used in order to enforce the approach of this invention. The sample (semi-conductor wafer containing an inorganic pollutant) which should be washed is held in a container 16. Supercritical fluid (it is CO₂ preferably gas) is supplied from the gas reservoir 28. The gas reservoir 28 is tied by the conduit 30 containing a bulb 32 to the pressurization unit 34, and rather than about 32 degrees C, in an elevated temperature, the pressurization unit 34 raises gas pressure even to about 70 thru/or 75 atmospheric pressures, and generates supercritical fluid. Supercritical fluid (SCF) passes along a bulb 36 and a conduit 30, and it is conveyed to a solid-state, a fluid, or the reservoir 11 that holds a gas

remover (as long as bulbs 1 and 3 opened and the bulb 2 has closed). The remover which can be used is listed behind. By letting the inside of a remover pass, a modifier is incorporated in SCF in SCF. SCF which incorporated the remover comes out of a reservoir 11, and goes into a container 16. SCF mixture and an inorganic pollutant are introduced, the maximum upper layer containing an inorganic pollutant is removed, and an inorganic pollutant is exposed by it (and probably reforming of the inorganic pollutant is carried out to coincidence).

[0011] removal (exposure of the inorganic pollutant by it) of the maximum upper layer containing the inorganic pollutant by the remover -- then -- or it -- simultaneously -- moreover, the removal of an inorganic pollutant by which reforming was carried out -- then -- or it, simultaneously SCF pass along a bulb 36 and a conduit 38, and are conveyed to a solid-state, a fluid, or the reservoir 12 that holds a gas modifier. The modifier which can be used is listed behind. This closes bulbs 1, 3, and 5, and is performed by opening bulbs 2, 4, and 6. A modifier is incorporated in SCF by letting SCF pass in the inside of a modifier. SCF which incorporated the modifier comes out of a reservoir 14, and goes into a chamber 16. By introducing SCF mixture and the exposed inorganic pollutant, reforming of the inorganic pollutant will be carried out and it will exist on the surface of a sample (preferably semi-conductor wafer).

[0012] removal (therefore, exposure of an inorganic pollutant) of the maximum

upper layer -- then -- or it -- simultaneously -- moreover, reforming of the inorganic pollutant on the semi-conductor sample by the modifier -- then -- or it, simultaneously SCF are conveyed to a reservoir 14 (a solid-state, a fluid, or a gas solvent is held) through a bulb 36 and a conduit 38. The solvent which can be used is listed behind. This closes bulbs 1, 3, 4, 6, and 9, and is performed by opening bulbs 2, 5, and 8. A solvent is incorporated in SCF by letting SCF pass in the inside of a solvent. SCF which incorporated the solvent comes out of a reservoir 14, and goes into a chamber 16. By introducing SCF mixture and the inorganic pollutant by which reforming was exposed and carried out, it will be exposed and the inorganic pollutant by which reforming was carried out will be removed from a sample (preferably semi-conductor wafer) front face.

[0013] The inorganic contaminant and CO₂ by which reforming was carried out An inorganic contaminant deposits in a container 20 by letting the bulb 18 removed and decompressed pass. Next, CO₂ Gas circulates to a reservoir 28 through Rhine 26 with a pump 24. An inorganic pollutant is removable through Rhine 22.

[0014] One example of this invention is the approach of removing an inorganic pollutant (probably metal) from between a lower layer semi-conductor layer and natural oxide layers, out of a natural oxidation object. Preferably, this approach includes the following process. It is removed by exposing a natural oxidation

object (it being the thickness of about 30A) to the 1st first at a remover. An inorganic pollutant is changed by making this inorganic pollutant react to the 2nd with a conversion agent (in desirable more meltable form). A remover and a conversion agent can contain the same element. A solvent removes the inorganic pollutant changed into the 3rd. This remover, a modifier, and a solvent can contain the same element, and can apply it to a target being simultaneous or serially.

[0015] A remover can contain fluoric acid. Furthermore, it can be introduced with any gestalt of steamy exposure and plasma exposure, or can also be introduced by exposing a semi-conductor wafer to the supercritical fluid (preferably CO₂) containing HF. A conversion agent can contain HF or it may contain ***** (preferably chlorine) or others of arbitration. Although a conversion agent can be introduced with any gestalt of steamy exposure to a wafer, and plasma exposure to a wafer, it can introduce also by exposing a wafer to the supercritical fluid (preferably CO₂) containing a conversion agent. Preferably, a conversion agent is an acid (preferably KCN, HF, HCl, HI, or KI) and alkali (preferably). NH₄ OH, KOH or NF₃, a chelating agent (preferably) A JIBETA ketone, a halogen agent (preferably Cl, F, Br, or I), or a polar agent (preferably CO, NH₃, NO, COS, NH₄ OH, water, or H₂O₂) is included. Preferably, a solvent is polar gas (preferably). CO, COS, NO, NH₃ or NF₃, nonpolar gas (preferably) N₂, H₂, O₂ or F₂, a

polarity SCF (preferably) NO₂, nonpolar [SCF] (preferably CO₂), polar chemical species (preferably) Water, ethanol, a methanol, an acetone or a glycol, nonpolar chemical species (preferably) A tetrahydrofuran or dimethylformamide, a surface active agent, a detergent, or amphoteric (preferably) Sodium dodecyl sulfate, quaternary ammonium salt or a cation, an anion, a nonionic or dipolar ion surface active agent, or a chelating agent (preferably) It is desirable that these are contained in supercritical fluid (preferably CO₂) including the crown ether of beta diketone, fluoride, and non-fluoride.

[0016] If drawing 2 a thru/or drawing 2 d are referred to, the approach of this invention can remove the inorganic pollutant 104 which exists between the interior of the natural oxidation object 102 or the natural oxidation object 102, and a lower layer 100 on the natural oxidation object 102. This approach removes the natural oxide layer 102 (see drawing 2 a and the drawing 2 b), and an inorganic pollutant can be changed (see drawing 2 b and drawing 2 c which showed signs that reforming of the inorganic pollutant 104 was carried out to the more nearly meltable inorganic pollutant 106), and it can remove the changed inorganic pollutant so that it may become more nearly meltable at a next removal process (see the drawing 2 d). A conversion agent can contain the drugs of the arbitration which can be made more nearly meltable at the removal process of consecutiveness to an inorganic pollutant (easily removable thing). Therefore, a

conversion agent can contain a chelating agent. Furthermore, removal of a natural oxidation object and conversion of an inorganic pollutant can be carried out at one process.

[0017] It cannot be included that a remover is contained in SCF, either. Even if a conversion agent is also contained in SCF, it does not need to be contained, either. Furthermore, all of a remover, a conversion agent, and a solvent may be introduced into coincidence. Or a solvent may be introduced after introducing a remover and a conversion agent together first. Or a remover may be introduced and a conversion agent and a solvent may be introduced together after that.

[0018] For example, I will assume that the inorganic pollutant 104 contains sodium and this pollutant is contained in the internal whole surface of the natural oxidation object 102 (it was shown in drawing 2 a like). In order to remove the natural oxidation object 102, HF is introduced into a device 108. HF may be included in SCF, or may not be so, or whichever is sufficient as it. The result of this process is shown in drawing 2 b. Next, a device 108 is exposed to HF (this may be performed to a front process and coincidence). Sodium contamination is changed / changed as a result of this process. A result is NaF (shown by drawing 2 c as a pollutant 106). Next, a device 108 is exposed to a solvent (supercritical CO₂ water incorporated in inside), and the more nearly meltable contamination 106 is removed. The result is shown in drawing 2 d and both the

natural oxidation object and the pollutant are removed by this.

[0019] Although here explained only the specific example of this invention, this does not limit the scope of this invention. Many examples of this invention will become clear to this contractor in the light of the methodology of this specification. The scope of this invention is limited by only the claim.

[0020] The following terms are further indicated about the above explanation.

It is the approach of removing an inorganic pollutant for a substrate from a wrap layer. The wrap aforementioned layer by at least one remover for said substrate

(1) With, the process to remove, The process which changes said inorganic pollutant by making said inorganic pollutant react with at least one conversion agent, It sets here including the process which removes it by exposing said changed inorganic pollutant to at least one solvent contained in the 1st supercritical fluid. The approach that said changed inorganic pollutant is characterized by what the solubility higher than said inorganic pollutant in said solvent is shown for.

[0021] (2) The approach which is an approach given in the 1st term and is characterized by being chosen out of from among the groups in whom said conversion agent includes :acid, alkali, a chelating agent, a ligand agent, ***** , and the combination of those arbitration.

[0022] (3) The approach which is an approach given in the 1st term and is

characterized by said conversion agent containing HF.

[0023] (4) It is an approach given in the 1st term, and said conversion agent is supercritical CO₂. Approach characterized by being contained in inside.

[0024] (5) The approach which is an approach given in the 1st term and is characterized by choosing said solvent from among the groups containing :polarity gas, nonpolar gas, polar supercritical fluid, nonpolar supercritical fluid, polar chemical species, nonpolar chemical species, a surface active agent, a detergent, amphoteric, or a chelating agent.

[0025] (6) It is an approach given in the 1st term, and said solvent is supercritical CO₂. Approach characterized by being contained in inside.

[0026] (7) The approach which is an approach given in the 1st term and is characterized by said enveloping layer containing the natural oxidation object.

[0027] (8) The approach characterized by said process which is an approach given in the 1st term, and is a remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed, and said process to which said inorganic pollutant is made to react with a conversion agent being carried out by coincidence.

[0028] (9) The approach characterized by all of said process which is an approach given in the 1st term, and is a remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed, said process to which said inorganic

pollutant is made to react with a conversion agent, and said process which removes said changed inorganic pollutant being carried out by coincidence.

[0029] (10) The approach characterized by said process to which said inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and said process which removes said changed inorganic pollutant being carried out by coincidence after carrying out said process which is an approach given in the 1st term, and is a remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed.

[0030] (11) The approach which is an approach given in the 1st term and is characterized by said remover containing HF.

[0031] (12) The approach which is an approach given in the 11th term and is characterized by containing said remover in the 2nd supercritical fluid.

[0032] (13) It is an approach given in the 12th term, and said 2nd supercritical fluid is supercritical CO₂. Approach characterized by containing.

[0033] (14) The approach which is an approach given in the 1st term and is characterized by said remover containing HF.

[0034] It is the approach of removing an inorganic pollutant for a substrate from a wrap layer. Said substrate (15) The wrap aforementioned layer By at least one remover contained in the 1st supercritical fluid, with, the process to remove, Said inorganic pollutant is made to react with at least one conversion agent contained in the 2nd supercritical fluid. The process which changes said inorganic pollutant,

and said changed inorganic pollutant are set here including the process removed by exposing to at least one solvent contained in the 3rd supercritical fluid. The approach that said changed inorganic pollutant is characterized by what the solubility higher than said inorganic pollutant in said solvent is shown for.

[0035] (16) The approach characterized by said process which is an approach given in the 15th term, and is a remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed, and said process to which said inorganic pollutant is made to react with a conversion agent being carried out by coincidence.

[0036] (17) The approach characterized by all of said process which is an approach given in the 15th term, and is a remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed, said process to which said inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and said process which removes said changed inorganic pollutant being carried out by coincidence.

[0037] (18) The approach characterized by said process to which said inorganic pollutant is made to react with a conversion agent, and said process which removes said changed inorganic pollutant being carried out by coincidence after carrying out said process which is an approach given in the 15th term, and is a

remover about the wrap aforementioned layer in said substrate, with is removed.

[0038] (19) One example of this invention is the approach of removing an inorganic pollutant (pollutant 104 of drawing 2 a thru/or drawing 2 b) for a substrate (substrate 100) from a wrap layer (layer 102). The process from which the approach is at least one remover about the wrap aforementioned layer, with removes the :aforementioned substrate; Said inorganic pollutant is made to react with at least one conversion agent. The process which changes an inorganic pollutant by it; It sets here including the process which removes it by exposing said changed inorganic pollutant to at least one solvent contained in the 1st supercritical fluid. Said changed inorganic pollutant shows the solubility higher than said inorganic pollutant in said solvent.

[A related patent and cross reference to patent application] It quotes for reference of the following patent and the patent application which were transferred similarly here.

A patent number/serial number Filing date of application The TI case number
60/0221811 July 25, 1996 TI-21081

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mimetic diagram of a sample cleaning system according to one example of this invention.

[Drawing 2] a thru/or d are the sectional view showing one example of this invention.

[Description of Notations]

11 Reservoir

12 Reservoir

14 Reservoir

16 Container

18 Reducing Valve

20 Container

22 Rhine

24 Pump

26 Rhine

28 Gas Reservoir

32 Bulb

34 Pressurization Unit

36 Bulb

38 Conduit

100 Lower Layer

102 Natural Oxidation Object

104 Inorganic Pollutant

106 Changed Inorganic Pollutant

108 Device

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135170

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 L 21/304

B 0 8 B 7/00

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

B 0 8 B 7/00

3 4 1 M

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-208037

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(31) 優先権主張番号 0 2 2 9 1 3

(32) 優先日 1996年8月1日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000879

テキサス インスツルメンツ インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72) 発明者 モンテ エイ. ダグラス

アメリカ合衆国テキサス州コッペル, フー
ド ドライブ 627

(72) 発明者 アレン シー. テンプルトン

アメリカ合衆国テキサス州プリンス
トンを, ヨークシャー ドライブ 201, ナンバー
6

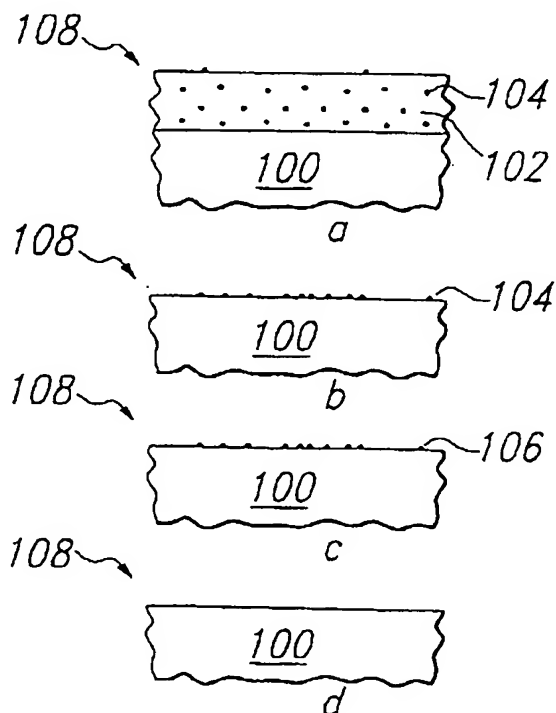
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 無機汚染除去方法

(57) 【要約】

【課題】 基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法を提供する。

【解決手段】 本方法は：基板100を覆う層102を少なくとも1つの除去剤で以て除去して、無機汚染物質104を露出させる工程；無機汚染物質104を少なくとも1つの変換剤と反応させて、それによって無機汚染物質104を変換して、後で用いられる溶剤中で未変換の場合よりもより容易に溶解する無機汚染物質106とする工程；前記変換された無機汚染物質106を、第1の超臨界流体中に含まれる少なくとも1つの溶剤にさらすことによってそれを除去する工程、を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法であって、
前記基板を覆う前記層を少なくとも1つの除去剤で以て除去する工程、
前記無機汚染物質を少なくとも1つの変換剤と反応させることによって前記無機汚染物質を変換する工程、
前記変換された無機汚染物質を、第1の超臨界流体中に含まれた少なくとも1つの溶剤にさらすことによってそれを除去する工程、を含み、
ここにおいて、前記変換された無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも前記溶剤中でより高い溶解性を示す、ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイス製造および処理に関するものであって、更に詳細には超臨界流体媒体中の無機汚染を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、集積回路や液晶ディスプレイの製造において、基板および後で形成される半導体層の汚染は多くの問題を引き起こすので、できる限り減らすべきである。そのような汚染の例としては、残留粒子、有機物、および金属がある。更に、汚染物質は半導体層の表面上に付着したり、あるいは半導体層と別の層（例えば、酸化物層）との間に付着したりする。一般に、半導体デバイスの製造ではウェットな処理が用いられる。ウェットな洗浄処理は、粒子除去および金属除去工程と、それらの中間で実行されるリンス工程、および最終的な乾燥工程という順に行うことができる。乾燥工程は、ウェハをスピンドル回転させてウェハ上の流体を振り飛ばすか、あるいはウェハを熱イソプロピルアルコール蒸気雲中でリンスすることによって、ウェハ表面へ凝縮させて水を排除させるかのいずれかの方法で行われるのが普通である。

【0003】

【発明の解決しようとする課題】 このタイプのウェットな洗浄プロセスは特に重大な問題を抱えている。特に、このタイプの金属除去プロセスのほとんど（強い酸性の混合物を含むのが普通である）はウェハ表面へ粒子を付加することになり、また、粒子除去プロセス（アルカリ/酸化剤混合物を含むのが普通である）はウェハ表面へ金属を付加することになる。更に、ウェットな洗浄プロセスのほとんどが次のような問題：エレクトロニクス級のウェットな化学薬品を得るための費用；ウェットな洗浄プロセスで使用された苛性薬品の廃棄の費用；トレンチ等の高アスペクト比な構造中へウェットな化学的洗浄効果が到達するのを制限または妨害する流体の表面張力；およびすべてドライなプロセス（半導体処理においてより頻繁に用いられている）との調和の欠如、を抱え

ている。このため、金属除去工程に続いて粒子除去工程を施せば、金属が残存することになり、また逆の順序にすれば粒子は少なくなるであろうが最終的なリンス工程によって金属汚染が発生することになる。

【0004】 超臨界流体（すなわち、超臨界の二酸化炭素）が近年注目を浴びている。これは、コーヒーの脱カフェインおよびリネン/繊細な衣服のドライクリーニングを含む分野において特にそうである。更に、超臨界CO₂はを用いて半導体ウェハから有機物汚染を除去することができる。International Journal of Environmentally Conscious Design and Manufacturing（環境に配慮した設計および製造国際誌）の第2巻、83頁（1993年）を参照された（“超臨界二酸化炭素は中間ないし低レベルの揮発性を有し、有機化合物の除去に最も適している”と述べている）。しかし、超臨界CO₂は半導体ウェハから無機の汚染物質（すなわち、金属）を洗浄することに関しては無効であると一般に言われている。

【0005】 別の分野に関して、一群の研究者が植物を超臨界CO₂にさらして、金属をキレート剤によって中和することによって植物から金属を除去する方法を発見した。エリザベスK. ウィルソン（Elizabeth K. Wilson）によるC&EN 27巻（1996年4月15日号）掲載の論文“超臨界二酸化炭素によって抽出された有毒金属（Toxic Metals Extracted with Supercritical Carbon Dioxide）”、および米国特許第5,356,538号を参照。しかし、この研究は“非極性の超臨界CO₂それ自身は、正に帯電した重金属イオンを溶媒和するのに無力である。しかしながら、研究者は、もしも金属がキレート剤によって予め中性化されるのであれば金属を溶解でき、更に、キレート剤をフッ化することでその溶解度が劇的に増大するというところを見いだした”と述べている。同誌の頁27。しかし、この方法にはいくつかの問題がある。まず、帯電していない金属を除去することは難しい。第2に、フッ化していないキレート剤は高価である。第3に、フッ化キレート剤の大量合成は高価につく。第4に、フッ化しても、していなくてもキレート剤は非常に有毒で、純化および廃棄するためには高額の費用が掛かる。第5に、フッ化したキレート剤によって容易に溶解する金属には限界がある。第6に、この発表の方法を用いた場合、キレート化していない金属の下層の半導体基板中への拡散は悲惨なものとなる。

【0006】 従って、本発明の1つの目的は、半導体ウェハと自然酸化物層との間から金属汚染を除去する方法を提供することである。本発明の別の1つの目的は、半導体ウェハと自然酸化物層との間から無機汚染物質を除去する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】要約すると、本発明の 1 つの実施例は、イオン性および中性の、軽いおよび重い無機（金属）化学種を化学的に改質することに付随する問題点を克服し、従来の高価でない、高純度の無毒な溶剤にさらされた時に、これらのイオン性および中性の、軽いおよび重い無機（金属）化学種が可溶となるようにする方法である。本発明の方法は次の工程：その中に無機汚染物質が含まれている自然酸化物（および／あるいは、無機汚染物質と基板との間に存在している自然酸化物、および／あるいは無機汚染物質を取り囲んでいる自然酸化物）を除去して、無機汚染物質（これは自然酸化物の内部に取り込まれていたり、あるいは自然酸化物の下側に存在したりする）を露出させること；無機汚染物質を化学的に改質すること；化学的に改質された無機汚染物質を、超臨界流体（好ましくは超臨界 CO_2 ）中に含まれる従来の溶剤にさらすこと；そして従来のように溶解され、化学的に改質された無機汚染物質を超臨界流体（ SCF ）中へ除去すること、を含んでいる。無機汚染物質の化学的な改質は、 SCF への露出の前かあるいはその間に行われる。本発明の重要な点は：自然酸化物中の汚染物質が露出されて、その後改質され除去されること；無機汚染物質は予め化学的な改質を行うことなしでは超臨界 CO_2 流体中に可溶でないこと；および化学的に改質された無機汚染物質は化学的な改質工程と同時に溶剤によって除去されること、である。

【0008】本発明の 1 つの実施例は、基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法であって、その方法は：基板を覆う層を少なくとも 1 つの除去剤で除去すること；無機汚染物質を少なくとも 1 つの変換剤と反応させて、無機汚染物質を変換すること；変換された無機汚染物質を、第 1 の超臨界流体中に含まれる少なくとも 1 つの溶剤にさらすことによって除去すること、の工程を含んでおり、ここにおいて、前記変換された無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも容易に溶剤中に可溶であることを特徴とする。好ましくは、前記変換剤は：酸、アルカリ、キレート剤、配位子剤、含ハロゲン剤、およびそれらの任意の組み合わせを含むグループのうちから選ばれたものである。更に詳細には、変換剤は HF を含み、また超臨界 CO_2 中に含まれる。好ましくは、溶剤は：極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性化学種、非極性化学種、表面活性剤、洗剤、両性物質、あるいはキレート剤を含むグループのうちから選ばれたものであり、前記溶剤は超臨界 CO_2 中に含まれる。被覆層は自然酸化物を含むことができる。基板を覆う層を除去剤によって除去する工程および無機汚染物質を変換剤と反応させる工程は同時に実行することができる。あるいは、基板を覆う層を除去剤によって除去する工程、無機汚染物質を変換剤と反応させる工程、および変換された無機汚染物質を除去する工程は、

すべて同時に実行してもよい。あるいは基板を覆う層を除去剤で除去する工程を実行した後で、無機汚染物質を変換剤と反応させる工程と変換された無機汚染物質を除去する工程とを同時に実行することもできる。好ましくは、除去剤は HF を含み、それは第 2 の超臨界流体に含まれる。この第 2 の超臨界流体は超臨界 CO_2 を含むことが好ましい。

【0009】本発明の別の 1 つの実施例は、基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法であって、その方法は：基板を覆う層を、第 1 の超臨界流体中に含まれる少なくとも 1 つの除去剤によって除去すること；無機汚染物質を、第 2 の超臨界流体中に含まれる少なくとも 1 つの変換剤と反応させることによって、無機汚染物質を変換すること；変換された無機汚染物質を、第 3 の超臨界流体中に含まれる少なくとも 1 つの溶剤にさらすことによって変換された無機汚染物質を除去すること、の工程を含んでおり、ここにおいて、前記変換された無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも容易に溶剤に可溶であることを特徴としている。基板を覆う層を除去剤によって除去する工程と無機汚染物質を変換剤と反応させる工程は同時に実行してもよい。しかし、基板を覆う層を除去剤によって除去する工程、無機汚染物質を変換剤と反応させる工程、および変換された無機汚染物質を除去する工程は、すべて同時に実行してもよい。あるいは、基板を覆う層を除去剤で除去する工程を実行した後で、無機汚染物質を変換剤と反応させる工程と変換された無機汚染物質を除去する工程とを同時に実行することもできる。

【0010】

【発明の実施の形態】図 1 は、本発明の方法を実施するために用いることのできる処理システムを示している。洗浄すべき試料（無機汚染物質を含む半導体ウエハ）はコンテナ 16 中に保持される。超臨界流体（好ましくは CO_2 ガス）がガスリザーバー 28 から供給される。ガスリザーバー 28 は、バルブ 32 を含む導管 30 によって加圧ユニット 34 へつながれており、加圧ユニット 34 は約 32°C よりも高温において、ガス圧を約 70 ないし 75 気圧にまで高めて、超臨界流体を生成する。超臨界流体（ SCF ）はバルブ 36 および導管 30 を通って、固体、流体、あるいはガス状の除去剤を収容するリザーバー 11 へ輸送される（バルブ 1 および 3 が開き、バルブ 2 が閉じている限り）。使用できる除去剤は後にリストアップする。 SCF を除去剤の中を通すことによって、 SCF 中に改質剤が取り込まれる。除去剤を取り込んだ SCF はリザーバー 11 を出て、コンテナ 16 へ入る。 SCF 混合物と無機汚染物質とが導入されて、無機汚染物質を含む最上層が除去され、それによって無機汚染物質が露出される（そして多分同時に、無機汚染物質が改質される）。

【0011】除去剤による無機汚染物質を含む最上層の

除去（それによる無機汚染物質の露出）に続いて、あるいはそれと同時に、また改質された無機汚染物質の除去に続いて、あるいはそれと同時に、SCFはバルブ36および導管38を通して、固体、流体、あるいはガス状の改質剤を収容するリザーバー12へ輸送される。使用できる改質剤は後にリストアップする。このことは、バルブ1、3、および5を閉じ、バルブ2、4、および6を開くことによって実行される。改質剤の中をSCFを通すことによってSCF中に改質剤が取り込まれる。改質剤を取り込んだSCFはリザーバー14を出て、チェンバー16へ入る。SCF混合物と露出された無機汚染物質とが導入されることによって、無機汚染物質が改質され、それが試料（好ましくは半導体ウエハ）の表面に存在することになる。

【0012】最上層の除去（従って無機汚染物質の露出）に続いて、あるいはそれと同時に、また改質剤による半導体試料上の無機汚染物質の改質に続いて、あるいはそれと同時に、SCFはバルブ36および導管38を通してリザーバー14（固体、流体、あるいはガス状の溶剤を収容する）へ輸送される。使用できる溶剤は後にリストアップする。このことは、バルブ1、3、4、6、および9を閉じ、バルブ2、5、および8を開くことによって行われる。溶剤の中をSCFを通すことによってSCF中に溶剤が取り込まれる。溶剤を取り込んだSCFはリザーバー14を出て、チェンバー16へ入る。SCF混合物と、露出され改質された無機汚染物質とが導入されることによって、露出され改質された無機汚染物質が試料（好ましくは半導体ウエハ）表面から除去されることになる。

【0013】改質された無機汚染物質およびCO₂が除去され、減圧されたバルブ18を通されることによって、無機汚染物質がコンテナ20中に析出する。次にCO₂ガスはポンプ24によってライン26を通りリザーバー28へと循環される。無機汚染物質はライン22を通して除去できる。

【0014】本発明の1つの実施例は、自然酸化物の中から、あるいは下層の半導体層と自然酸化物層との間から無機汚染物質（多分、金属）を除去する方法である。好ましくは、本方法は次の工程を含んでいる。まず第1に、自然酸化物（それは30Å程度の厚さ）を除去剤にさらすことによってそれを除去する。第2に、この無機汚染物質を変換剤と反応させることによって無機汚染物質を（好ましくは、より可溶なかたちに）変換する。除去剤および変換剤は同じ元素を含むことができる。第3に、変換された無機汚染物質を溶剤によって除去する。この除去剤、改質剤、および溶剤は同じ元素を含むことができ、同時にあるいは逐次的に適用することができる。

【0015】除去剤はフッ酸を含むことができる。更に、それは蒸気露出、プラズマ露出のいずれの形態で

も導入でき、あるいは半導体ウエハをHFを含む超臨界流体（好ましくはCO₂）にさらすことによって導入することもできる。変換剤はHFを含むことができ、あるいはそれは任意のその他の含ハロゲン剤（好ましくは塩素）を含むものでよい。変換剤はウエハへの蒸気露出、ウエハへのプラズマ露出のいずれの形態でも導入できるが、ウエハを、変換剤を含む超臨界流体（好ましくはCO₂）にさらすことによって導入できる。好ましくは、変換剤は酸（好ましくは、KCN、HF、HCl、HI、あるいはKI）、アルカリ（好ましくは、NH₄OH、KOH、あるいはNF₃）、キレート剤（好ましくは、ジベーターケトン）、ハロゲン剤（好ましくはCl、F、Br、あるいはI）、あるいは極性剤（好ましくは、CO、NH₃、NO、COS、NH₄OH、水、あるいはH₂O₂）を含むものである。好ましくは、溶剤は、極性ガス（好ましくは、CO、COS、NO、NH₃、あるいはNF₃）、非極性ガス（好ましくは、N₂、H₂、O₂、あるいはF₂）、極性SCF（好ましくは、NO₂）、非極性SCF（好ましくは、CO₂）、極性化学種（好ましくは、水、エタノール、メタノール、アセトン、あるいはグリコール）、非極性化学種（好ましくは、テトラヒドロフラン、あるいはジメチルホルムアミド）、表面活性剤、洗剤、あるいは両性物質（好ましくは、ドデシル硫酸ナトリウム、第四アンモニウム塩、あるいはカチオン、アニオン、非イオン性、あるいは双性のイオン表面活性剤）、あるいはキレート剤（好ましくは、ベータージケトン、フッ化、非フッ化のクラウンエーテル）を含むものであり、これらは超臨界流体（好ましくはCO₂）中に含まれることが好ましい。

【0016】図2aないし図2dを参照すると、本発明の方法は、自然酸化物102の上、自然酸化物102の内部、あるいは自然酸化物102と下層100との間に存在する無機汚染物質104を除去することができる。本方法は、自然酸化物層102を除去し（図2aおよび図2bを参照）、後の除去工程でより可溶となるように無機汚染物質を変換し（無機汚染物質104がより可溶な無機汚染物質106へと改質される様子を示した図2bおよび図2cを参照）、そして変換された無機汚染物質を除去する（図2dを参照）ことができる。変換剤は、無機汚染物質を後続の除去工程でより可溶なもの（より容易に除去できるもの）とすることのできる任意の薬剤を含むことができる。従って、変換剤はキレート剤を含むことができる。更に、自然酸化物の除去および無機汚染物質の変換は1つの工程で実施することができる。

【0017】除去剤はSCF中に含まれることも含まれないこともできる。変換剤も、SCF中に含まれても含まなくてもよい。更に、除去剤、変換剤、および溶剤はすべて同時に導入してもよい。あるいはまず除去剤と

変換剤と一緒に導入した後で、溶剤を導入してもよい。あるいは除去剤を導入して、その後で変換剤と溶剤と一緒に導入してもよい。

【0018】例えば、無機汚染物質104がナトリウムを含んでおり、そしてこの汚染物質が自然酸化物102（図2aに示されたように）の内部一面に含まれていると仮定しよう。自然酸化物102を除去するために、デバイス108中へHFが導入される。HFはSCF中に含ませても、そうでなくてもどちらでもよい。この工程の結果は図2bに示されている。次に、デバイス108はHFにさらされる（このことは前の工程と同時に実行してもよい）。この工程の結果、ナトリウム汚染が変換／変更される。結果はNaFである（図2cでは汚染物質106として示されている）。次に、デバイス108は溶剤（超臨界CO₂中に取り込まれた水）にさらされて、より可溶性汚染106が除去される。結果は図2dに示されており、これによって自然酸化物と汚染物質の両方が除去されている。

【0019】ここでは本発明の特定の実施例しか説明しなかったが、これは本発明のスコープを限定するものではない。本発明の多くの実施例が本明細書の方法論に照らして当業者には明らかになろう。本発明のスコープは特許請求の範囲によってのみ限定される。

【0020】以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

（1）基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法であって、前記基板を覆う前記層を少なくとも1つの除去剤で以て除去する工程、前記無機汚染物質を少なくとも1つの変換剤と反応させることによって前記無機汚染物質を変換する工程、前記変換された無機汚染物質を、第1の超臨界流体中に含まれた少なくとも1つの溶剤にさらすことによってそれを除去する工程、を含み、ここにおいて、前記変換された無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも前記溶剤中でより高い溶解性を示す、ことを特徴とする方法。

【0021】（2）第1項記載の方法であって、前記変換剤が：酸、アルカリ、キレート剤、配位子剤、含ハロゲン剤、およびそれらの任意の組み合わせを含むグループのうちから選ばれたものであることを特徴とする方法。

【0022】（3）第1項記載の方法であって、前記変換剤がHFを含んでいることを特徴とする方法。

【0023】（4）第1項記載の方法であって、前記変換剤が超臨界CO₂中に含まれていることを特徴とする方法。

【0024】（5）第1項記載の方法であって、前記溶剤が：極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性化学種、非極性化学種、表面活性剤、洗剤、両性物質、あるいはキレート剤を含むグループのうちから選ばれたものであることを特徴とする方法。

【0025】（6）第1項記載の方法であって、前記溶剤が超臨界CO₂中に含まれていることを特徴とする方法。

【0026】（7）第1項記載の方法であって、前記被覆層が自然酸化物を含んでいることを特徴とする方法。

【0027】（8）第1項記載の方法であって、前記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程と、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程とが同時に実施されることを特徴とする方法。

【0028】（9）第1項記載の方法であって、前記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程、および前記変換された無機汚染物質を除去する前記工程がすべて同時に実施されることを特徴とする方法。

【0029】（10）第1項記載の方法であって、前記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程を実施した後で、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程と前記変換された無機汚染物質を除去する前記工程とが同時に実施されることを特徴とする方法。

【0030】（11）第1項記載の方法であって、前記除去剤がHFを含んでいることを特徴とする方法。

【0031】（12）第1項記載の方法であって、前記除去剤が第2の超臨界流体中に含まれていることを特徴とする方法。

【0032】（13）第1項記載の方法であって、前記第2の超臨界流体が超臨界CO₂を含んでいることを特徴とする方法。

【0033】（14）第1項記載の方法であって、前記除去剤がHFを含んでいることを特徴とする方法。

【0034】（15）基板を覆う層から無機汚染物質を除去する方法であって、前記基板を覆う前記層を、第1の超臨界流体中に含まれる少なくとも1つの除去剤で以て除去する工程、前記無機汚染物質を、第2の超臨界流体中に含まれる少なくとも1つの変換剤と反応させて、前記無機汚染物質を変換する工程、前記変換された無機汚染物質を、第3の超臨界流体中に含まれる少なくとも1つの溶剤にさらすことによって除去する工程、を含み、ここにおいて、前記変換された無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも前記溶剤中でより高い溶解性を示す、ことを特徴とする方法。

【0035】（16）第1項記載の方法であって、前記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程と、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程とが同時に実施されることを特徴とする方法。

【0036】（17）第1項記載の方法であって、前記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程、および前記変換された無機汚染物質を除去する前記工程がすべて同時に実施されることを特徴とする方法。

【0037】（18）第1項記載の方法であって、前

記基板を覆う前記層を除去剤で以て除去する前記工程を実施した後で、前記無機汚染物質を変換剤と反応させる前記工程と前記変換された無機汚染物質を除去する前記工程とが同時に実施されることを特徴とする方法。

【0038】(19) 本発明の1つの実施例は、基板(基板100)を覆う層(層102)から無機汚染物質(図2 a ないし図2 b の汚染物質104)を除去する方法であって、その方法は：前記基板を覆う前記層を少なくとも1つの除去剤で以て除去する工程；前記無機汚染物質を少なくとも1つの変換剤と反応させて、それによ

って無機汚染物質を変換する工程；前記変換された無機汚染物質を、第1の超臨界流体中に含まれる少なくとも1つの溶剤にさらすことによってそれを除去する工程、を含み、ここにおいて、前記変換された無機汚染物質は、前記無機汚染物質よりも前記溶剤中で高い溶解性を示す。

【関連特許および特許出願へのクロスリファレンス】次の、同様に譲渡された特許および特許出願をここに参考のために引用する。

特許番号／シリアル番号

60/0221811

出願日

1996年7月25日

TI ケース番号

TI-21081

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1つの実施例に従った、試料クリーニングシステムの模式図。

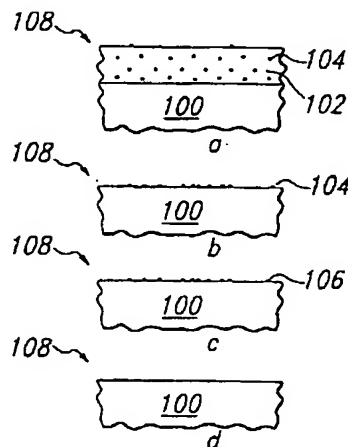
【図2】 a ないし d は本発明の1つの実施例を示す断面図。

【符号の説明】

11 リザーバー
12 リザーバー
14 リザーバー
16 コンテナ
18 減圧バルブ
20 コンテナ
22 ライン

24 ポンプ
26 ライン
28 ガスリザーバー
32 バルブ
34 加圧ユニット
36 バルブ
38 導管
100 下層
102 自然酸化物
104 無機汚染物質
106 変換された無機汚染物質
108 デバイス

【図2】



【図1】

